



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類⁵ D01F 8/16	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/05088 (43) 国際公開日 1991年4月18日 (18. 04. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01272 (22) 国際出願日 1990年10月2日 (02. 10. 90) (30) 優先権データ 特願平1/259577 1989年10月3日 (03. 10. 89) JP 特願平1/259578 1989年10月3日 (03. 10. 89) JP 特願平2/7044 1990年1月18日 (18. 01. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘紡株式会社 (KANEBO, LTD.) [JP/JP] 〒131 東京都墨田区墨田5丁目17番4号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 村元康男 (MURAMOTO, Yasuo) [JP/JP] 〒747 山口県防府市鐘紡町4番1号 Yamaguchi, (JP) 吉本 聖 (YOSHIMOTO, Kiyoshi) [JP/JP] 〒747 山口県防府市鐘紡町5番2-12号 Yamaguchi, (JP) 藤本正三 (FUJIMOTO, Masami) [JP/JP] 〒744 山口県下松市汐見町1380-2 Yamaguchi, (JP) 森重吉明 (MORI SHIGE, Yoshiaki) [JP/JP] 〒753 山口県山口市大字名田島1418-3 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 弁理士 杉村暁秀, 外 (SUGIMURA, Akihide et al.) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号 霞山ビルディング Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: COMPOSITE ELASTIC YARN AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称 複合弾性糸およびその製造法

(57) Abstract

A composite elastic yarn having excellent heat resistance produced by performing composite spinning, in a core-sheath arrangement, preferably a concentric core-sheath arrangement, of a polyurethane, as a core component, crosslinked by a polyisocyanate at a crosslinking density (Y) of 15 $\mu\text{mol/g}$ or more to thereby have improved heat resistance and a non-polyurethane thermoplastic elastomer, as a sheath component, particularly a polyester elastomer, a polyamide elastomer or a polystyrene elastomer, under such conditions that the core to sheath composite ratio (X) is in the range of from 3/1 to 100/1, and that the relationship of $Y \geq -X + 35$ is satisfied. This elastic yarn is free of stickiness and can be wound at a high speed. Farther, the yarn is easy to unravel and its workability is excellent. This elastic yarn is suited for use in various fields, such as sock, tricot, panty stocking, swimsuit and foundation.

(57) 要約

ポリイソシアネートにより15 ($\mu\text{mol/g}$) 以上の架橋密度(Y)を以て架橋し、耐熱性を向上したポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマー、特にポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーまたはポリスチレン系エラストマーを鞘成分として芯鞘型、好ましくは同心状芯鞘型配置を以て、芯/鞘の複合比(X) が3/1 ~100/1 であり、且つ式、

$$Y \geq -X + 35$$

なる関係を満足するように複合紡糸してなる優れた耐熱性を有する複合弾性糸。この弾性糸は膠着性が無く高速捲取り可能であると共に糸の解舒性良好で且つ操業性に優れており、ソックス、トリコット、パンスト、水着、ファンデーション等の用途に適する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンプレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ ベナン	HU ハンガリー	PL ポーランド
BR ブラジル	IT イタリア	RO ルーマニア
CA カナダ	JP 日本	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CG コンゴ	KR 大韓民国	SN セネガル
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CM カメルーン	LK スリランカ	TD チャード
DE 西ドイツ	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DK デンマーク	MC モナコ	US 米国

明 細 書

複合弾性糸およびその製造法

技 術 分 野

本発明は、ポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを鞘成分としてなる芯鞘型複合弾性フィラメント、詳しくは、ポリウレタン弾性糸の重大な欠点である膠着性がなく、また紡糸、糸加工、製編織、染色加工等の後工程での糸の取扱い性が極めて容易であり、且つ耐熱性に優れた新規な複合弾性糸、およびその製造法に関する。

背景技術

ポリウレタン弾性糸は、その優れた物性から種々の用途に用いられているが、膠着および紡糸時の捲き取り性、各種糸加工、編み織り等の後工程での操業性に問題がある。これらの改善のため、主として油剤からの対策、例えばジメチルシリコン主体の油剤中に金属石鹼、鉍物油主体の油剤中にモノアミン類の添加などが実施されている（特公昭40-5557号、特公昭46-16312号）。しかしながら、油剤からの改善はある程度の効果は認め

られるものの完全ではなく限度がある。すなわち、紡糸して捲取る場合を考えてみると、糸の膠着を減少させれば綾落、捲崩れ等によって長時間の捲取りが不可能となり易い。この傾向は捲取速度が大きくなる程（例えば 500m/分以上）、また捲取際のボビンの径が小さくなるほど（例えば直径 100mm以下）顕著となる。

逆に膠着を糸にもたせれば、長時間の捲取りは可能となるも、後工程で糸の解舒ができなくなるため重大なトラブルが発生する。また、油剤による方法は、糸の後次加工、編織工程においてガイドや編針などに白粉が付着し、糸張力変動を生じて製品が不均質となる。

別の膠着紡糸法として、我々は特公昭61-14245号公報に鞘にウレタン、芯に架橋したポリウレタンを配した芯鞘型ポリウレタン系弾性糸の製造方法を提案している。このようなウレタン-ウレタン型の芯鞘複合弾性糸の場合には、紡糸時での高速でかつ、小径ボビンでの長時間捲取性、ナイロンやポリエステル糸などで通常実施されているたて取り性および後工程での糸の取扱い性に難点があった。また、耐熱性にもやや問題があった。

一方、別種の熱可塑性エラストマーとしてポリエステル系エ

ラストマーが知られている。ポリエステル系エラストマーはいくつかの優れた性質のため種々の用途に用いられており、熱可塑性エラストマーのなかでも高温から低温まで幅広い温度範囲で使用できるという長所をもっているし、また耐荷重性が大きく、屈曲疲労抵抗が大きく、耐油、耐薬品性に優れた性質をもっている。ポリウレタンと同様、ハードセグメントの比率をあげると固さが増し弾性回復性に欠けてくるし、一方ソフトセグメントの比率が多くなると柔さが増しゴム弾性的となるが耐熱性は悪くなる。このポリエステル系エラストマーより得られる弾性糸は、一般に弾性回復率を高めるためにソフトセグメントの比率を多くしなければならないが、そうすると融点が下がり耐熱性が不良となる。

また、このようにして得られた糸においても弾性繊維としては通常のポリウレタン弾性糸に比べると非常に劣るためいまだ実用化されていない。

更に、公知の熱可塑性ポリアミド系エラストマーは、軽量性、成形加工性、耐薬品性等に優れているため従来から種々の用途に用いられているものの、このもの単独での繊維化は、上述のようにハードセグメント量を上げれば弾性回復性が、逆に減少

させれば耐熱性が不良となるのでほとんど工業化されていないのが実状である。

このため、偏心状態に複合紡糸して捲縮させる方式のものが報告されている（例えば、特開昭58-104220号）。しかし、これは糸そのものが直線的に伸びるものではなく、また、弾性回復性も弾性糸としては劣ったものしか得られない。また、この捲縮を得るまでの工程が複雑であり、生産性は必ずしも高いものではない。

更にまた別の熱可塑性エラストマーとして知られているポリスチレンエラストマーは、ポリスチレンのハードセグメントとポリブタジエン、ポリイソプレン等のソフトセグメントよりなり、適度なゴム弾性と良好な低温特性を示すが耐熱性が劣るために、従来主としてエンブラ改質剤としての用途に向けられ、繊維としては用いられていない。

以上の如く、ポリウレタン系複合弾性糸および上記熱可塑性エラストマーから得られる弾性糸は、それぞれ大きな欠点や問題点を有している。

また一方、ポリウレタン弾性糸の紡糸方法には大別して乾式紡糸法、湿式紡糸法、熔融紡糸法の三つの方法がある。この中

で熔融紡糸法は溶媒の使用が不要で、かつ紡糸速度が大きく、装置の互換性がある等の利点を有し、工業的製造法として有利である。

しかし、熔融紡糸法により得られたポリウレタン弾性糸は、熔融紡糸可能な熱可塑性ポリウレタンを使用するため耐熱性が劣り、高温における変形からの回復が不十分である。また紡糸捲取時の膠着によって解舒が不良となる等の問題点を有する。この問題を解決するために次のような方法が提案されている。

- (1) 重合等に多官能性化合物を添加する方法、
- (2) 重合系より直接紡糸する方法、
- (3) 半硬化ポリマーを熔融し、イソシアネート固定温度で、または硬化剤中に押出す方法、および
- (4) 紡糸後熱処理を行なう方法。

この内(1)の方法については、耐熱性の改良に十分な程の架橋を与えると、ポリマーの熔融温度が高くなるため、紡糸温度を高くする必要を生じ、紡糸が不安定になるという欠点がある。

(2)の方法については、重合反応のコントロールが難しく、重合系から紡糸系に至る過程での滞留、熱安定性等の問題があるし、また、得られる糸の耐熱性が不十分である。

(3)および(4)の方法については、ウレタン弾性系の耐熱性および高温における変形からの回復性に関して有効な方法であるが、処理装置が大きくなり、工業的製造法としてはコスト高となり不利であると言える。

また、この他に溶融紡糸性でかつ耐熱性にすぐれたポリウレタン弾性系の製造方法を我々は先に特公昭58-46573号公報に提案した。この提案された方法を更に鋭意研究すると共にそれを従来繊維用途として殆ど顧みられることのなかった前述の熱可塑性エラストマー（ポリウレタンを除く）と巧みに組合せて複合紡糸することにより、我々は膠着がなく伸長回復性に優れた耐熱性複合弾性系を取得することに成功し本発明に到達した。

発明の開示

本発明はポリウレタン弾性系に特有の欠点である膠着がなく、かつ紡糸時の長時間捲取が可能で、しかも非常に優れた伸縮弾性と耐熱性をもつ新規な複合弾性系を提供するにある。

他の目的は、溶融紡糸法で耐熱性にすぐれかつ膠着のない弾性系を製造する方法を提供するにある。

更に他の目的は、かかる耐熱複合弾性系を安定かつ工業的有利に製造する方法を提供するにある。

本発明の複合弾性糸はポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを鞘成分としてなる芯鞘型複合弾性フィラメントにおいて、芯／鞘の複合比 X が 3 ～ 100 、好ましくは 10 ～ 70 、更に好ましくは 20 ～ 50 であり、ポリウレタンが $15 (\mu \text{mol/g})$ 以上の架橋密度 Y を以て架橋しており、かつ X と Y とは式、

$$Y \geq -X + 35$$

の関係を満足することを特徴とする。

上記ポリウレタンの架橋は、それに含有された主としてポリイソシアネートによるアロファネート結合によって形成されている。

またポリウレタンに含まれるポリイソシアネートは芯成分と鞘成分の相互接着性を強化している。

本発明複合弾性糸の鞘成分を構成するポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーは、好ましくはポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーおよびポリスチレン系エラストマーよりなる群から選ばれる。

それらのうち、ポリエステル系エラストマーを用いた場合は、該複合弾性糸の温度－伸長特性は、荷重 12.5mg/d 、昇温速度

70℃／分の条件において40％伸長時の温度が少なくとも140℃である。またポリアミド系エラストマーの場合には、少なくとも130℃である。更にまたポリスチレン系エラストマーを用いた場合は、上記温度－伸長特性は同様の条件で40％伸長時の温度が少なくとも90℃である。

芯成分は鞘成分中に偏心的に配置されていても良いが、同心的配置が最も好ましい。

本発明による複合弾性糸の第一の製造法は、熱可塑性ポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを鞘成分として溶融複合紡糸するに際し、2官能ポリオール成分および3官能ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応してなり、かつ該ポリオール成分のOH基に対するイソシアネート成分のNCO基のモル比が1.7～4の範囲であるポリイソシアネートを、溶融した上記ポリウレタンに添加混合後、複合紡糸することを特徴とする。

また、本発明による第二の製造法は、熱可塑性ポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを鞘成分として溶融複合紡糸するに際し、2官能ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応してなりかつ該ポリオール成分の

OH基に対するイソシアネート成分の NCO基のモル比が 2.1～5 の範囲であるポリイソシアネートを、溶融した上記ポリウレタンに添加混合後、複合紡糸することを特徴とする。

これらの製造法において、前記ポリイソシアネートは芯成分中に好ましくは10～35重量%、更に好ましくは13～25重量%添加される。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明を構成する芯成分の架橋したポリウレタンとは、通常の熱可塑性ポリウレタンではなく、これに積極的に主としてアロファネート架橋構造を導入した架橋型ポリウレタンである。

このような架橋型ポリウレタンをつくるには、紡糸中にポリイソシアネートと溶融した熱可塑性ポリウレタンとを反応せしめ、主として分子中にアロファネート架橋構造を積極的につくる方法、例えば、我々の提案した方法（特公昭58-46573号）に従えば良い。

ここで熱可塑性ポリウレタンとは、分子中にウレタン結合、ウレア結合を有する広義のポリウレタンをいい、熱可塑性であれば、線状ウレタンでも一部架橋結合を有するウレタンでも使用可能である。

また、本発明で使用するポリイソシアネートとしては、数平均分子量 300以上、好ましくは 400以上、更に好ましくは 800～5000の 2 ないし 3 官能の水酸基を持つ多官能ポリオールと、多官能イソシアネート（例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、3 官能イソシアネート、あるいは、これらの混合物など）との反応物を挙げることができる。

このポリイソシアネートの官能度は、ポリオール成分としては、平均官能度が2.05から2.8 の間のもの、又、多官能イソシアネート成分としては、2.0 から2.8 の範囲のものをすることが好ましい。

次にポリオール成分の平均官能度が2.0 のものからのみなる場合には、ポリイソシアネートの中にフリーのイソシアネート基を存在させることが望ましく、例えば、イソシアネート基モル数／水酸基モル数の比Rが 2.0超となるようにすれば良い。更に、このRが2.1 以上であれば芯成分の耐熱性が向上し好都合である。

芯成分中のポリイソシアネートの添加量は、紡糸に供する熱可塑性ポリウレタンと該ポリイソシアネートとの混合物に対して10～35重量%であることが望ましい。

以上のようにして、本発明の架橋密度 Y を持つ芯成分を得ることができる。

ここで言う架橋密度 Y とは、芯成分中のウレタンの架橋密度であり、この測定方法としては、まず、鞣成分をその溶剤で溶解した後のウレタンを試料とする。

この際、各鞣成分の溶剤として、ポリエステル系エラストマーの場合、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、フェノール、*o*-クロロフェノール、*m*-クレゾール等のフェノール類、塩化メチレン、クロロホルム、テトラクロルエタン等のハロゲン化炭化水素等を、またポリアミド系エラストマーの場合、酢酸、ギ酸、塩酸等の酸類、上記フェノール類を、更にまたポリスチレン系エラストマーの場合は、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルエチル 2 トン等を適宜使用することができる。

ついで、横山らの方法〔ジャーナル オブ ポリマーサイエンス：ポリマーレターズ エディション：第17巻、175 頁（1979）〕および“日本ゴム協会誌”第61巻、第 6 号、430 頁（1988 年）中の村上の方法を参考にして測定した。

すなわち、このウレタン 1 g をまず、23℃のジメチルスルホ

キシド-メタノール混合溶液中に12時間入れ、攪拌し、次いで n -ブチルアミンを約 $200 \mu\text{mol/g}$ 含むジメチルスルホキシド溶液中で $23^\circ\text{C} \times 24$ 時間溶解し、のち、 $1/100 \sim 1/50\text{N}$ の塩酸-メタノール溶液でブロムフェノールブルーを指示薬として、反応系中の n -ブチルアミンを逆滴定し次式により密度を求めた。

$$V_{01} = V_0 \times W_2 / W_1$$

$$\text{架橋密度}(Y) = \frac{(V_{01} - V_s) \times f_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}}{1000 \times \text{試料重量}} \times 10^6 \quad (\mu\text{mol/g})$$

W_1 : 試料分解における分解液重量(g)

W_2 : 試料分解の仕込分解液重量(g)

V_0 : 空試験に要した滴定量 (ml)

V_{01} : 試料分解における空試験滴定量 (ml)

V_s : 試料分解における滴定量 (ml)

f_{HCl} : 力価

N_{HCl} : 滴定液濃度 (規定)

この際、このような方法では試料が溶解しないような架橋密度を持つ芯成分も当然考えられるが、このような系も紡糸性が良ければ好適に用いることができるのは勿論である。

特に、鞘成分の硬度が高く、室温における伸長回復性が劣る

場合には、芯成分は鞘部分の剛性に打ち勝つ回復力を発現することが必要であり、例えば架橋密度は $15\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは $20\mu\text{mol/g}$ 以上と、更に好ましくは $25\mu\text{mol/g}$ 以上とすることが望ましい。

次いで、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に適用されるポリイソシアネートを構成する2官能ポリオール成分としては、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールからなる群より選ばれた少なくとも1ケのジオールが好適に使用できる。この2官能ポリオールの分子量としては400以上、特に800～5,000が好ましい。

一方、3官能ポリオール成分としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の開始剤の存在下、アルキレンオキシド（例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等）を付加重合したポリエーテル系トリオール、あるいはトリメチロールプロパン等を開始剤として錫、鉛、マンガン等の有機化合物、金属キレート化合物等の存在下ε-カプロラクトン等を重合させたポリエステル系トリオールが好適に使用

できる。特に ε -カプロラクトンとトリメチロールプロパンとの反応生成物は好ましい。この3官能ポリオール成分の分子量としては、300以上が好ましい。

更にまた、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低分子量ジオール及びトリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のトリオールとアジピン酸、コハク酸、マレイン酸等の2塩基酸とからなる重縮合系ポリエステルポリオールも好適に使用することができる。

上記2官能と3官能ポリオール成分との使用比率は任意であるが、モル比で95/5～20/80 即ち、2.05 から 2.8の範囲が好ましい。この際、3官能ポリオールの比率が小さすぎると耐熱性が不足するし、また逆に比率が大きすぎるとポリイソシアネート自身の取り扱い性が困難となったり、紡糸性が不良となったりするので、好ましくない。

ポリイソシアネートを構成するイソシアネート成分としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートもしくはそれらの変性物、イソホロンジイソシアネート、水素化p,p'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の

ジイソシアネート化合物、また、トリメチロールプロパンと3モルのジイソシアネート付加体とか、カルボジイミド変性体あるいは更にこれ等の混合体等も好適に使用できる。このうち好ましくはジフェニルメタンジイソシアネートである。

上記ポリオール成分とイソシアネート成分とからポリイソシアネートを重合するにあたっては、イソシアネート成分のNCO基がポリオール成分のOH基よりも過剰となるように、即ち、NCO 基モル数/OH 基モル数の比Rが 1.7~4 となるように反応させれば良い。

一方、ポリオール成分が上記ジオールのみからなる場合、即ち平均官能度が 2.0の場合には、ポリイソシアネートの中にフリーのイソシアネート基を存在させることが望ましい。即ちRを 2.1~5 の範囲に保つことが必要となる。このRが 2.1未満では耐熱性の面から、またRが5を超えると操作性の面から好ましくない。更に又、この場合のイソシアネート成分としての官能度は、 2.0~2.8 の範囲が好ましい。

本発明に使用する熱可塑性ポリウレタンは公知のセグメントポリウレタン共重合体を含むものであり、数平均分子量 500~6000のポリオールたとえばジヒドロキシポリエーテル、ジヒド

ロキシポリエステル、ジヒドロキシポリラクトン、ジヒドロキシポリエステルアミド、ジヒドロキシカーボネート及びこれらのブロック共重合体等と、分子量 500以下の有機ジイソシアネートたとえばp,p'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水素化p,p'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート等と、鎖伸長剤たとえば水、ヒドラジン、ジアミン、グリコール等との反応により得られるポリマーである。

これらのポリマーのうち、ポリオールとしてポリテトラメチレンエーテルグリコールまたはポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレン／ブチレンアジペート共重合体ジオール、ポリカーボネート／ヘキサメチレンアジペート共重合体ジオール、ポリネオペンチレン／ヘキサメチレンアジペート共重合体ジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種のジオールを用いたポリマーが好ましい。また有機

ジイソシアネートとしては p , p' -ジフェニルメタンジイソシアネートが好適である。また鎖伸長剤としては分子量 500 以下のグリコールまたはトリオールが好ましく、就中、グリコールが特に好適で、1,4-ビス (β -ヒドロキシエトキシ) ベンゼン及び1,4-ブタンジオールが好適である。このように本発明においては紡糸原料の熱可塑性ポリウレタンとしては、原則として分岐剤あるいは架橋剤を用いないで合成したポリマーを使用する。このため紡糸温度を低いレベルに保つことが可能であり、ポリウレタンの熱劣化を抑えことができる。勿論、紡糸温度を極端に高くしない程度の分岐あるいは架橋を含むポリマーも好適に使用することができる。

本発明に於いて使用する熱可塑性ポリウレタンの合成方法としては、ポリオールと有機ジイソシアネート化合物をあらかじめ反応せしめた後鎖伸長剤を反応させるいわゆるプレポリマー法または反応原料をすべて一時に混合するいわゆるワンショット法のいずれも採用することができる。ポリマー合成時に溶剤あるいは希釈剤を使用することも可能であるが、熔融紡糸のためのポリマーペレットを製造するためには塊状重合を行うことがより好適である。塊状重合の方法としては押出機を用いて連

続または半連続的にポリマーを採取する方法あるいはバッチ反応によりブロック状、粉末状またはフレーク状のポリマーを得る方法等が好適に用いられる。

本発明に於いては、ポリマー合成反応が十分に完結した完全熱可塑性ポリウレタン以外に、いわゆる不完全熱可塑性ポリウレタン、即ち、極くわずかのイソシアネート基の残存したペレットを使用し、成型後に架橋を生ぜしめることもできる。しかしこのようなペレットは貯蔵時に湿気、温度などにより変質しやすいという問題点があるため反応の完結した熱可塑性ポリウレタンを用いるのが好適である。

この熱可塑性ポリウレタンの硬度はショアA硬度で60～95の範囲が好ましい。硬度が60未満になると得られる糸の回復力または耐熱性が劣るなどの問題が発生するため好ましくない。

逆に、硬度が95を超えるとポリウレタンそのものの回復性が劣ること、また、該硬度のポリウレタンの最適紡糸条件範囲が狭い等の問題が生じるため好ましくなく、好適には、65～92の範囲がよい。

本発明におけるポリイソシアネートの添加量は、紡糸に供する熱可塑性ポリウレタンと該ポリイソシアネートとの混合物に

対して10～35重量%、好ましくは13～25重量%である。添加量は使用するポリイソシアネートの種類により異なるものであるが、添加量が少ない場合は目的とするウレタン系の熱的性能の改良が不十分である。また添加量が多すぎると混合不均一や糸質低下等を生じやすく、紡糸が不安定となり好ましくない。

本発明に用いる熱可塑性エラストマーとしては、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマーなど公知のものが挙げられる。このうち、ポリエステル系、ポリアミド系及びポリスチレン系エラストマー、就中、ポリエステル系エラストマーは、溶融安定性、紡糸性に優れ膠着性がないので韌成分として好適である。

上記のポリエステル系エラストマーとは、ハードセグメントとして短鎖エステル部、即ち、芳香族ジカルボン酸と分子量約250以下の低分子量ジオールからなり、ソフトセグメントとして長鎖ポリエーテル部およびまたは長鎖ポリエステル部から構成されるエラストマーである。たとえば、ハードセグメントを構成する芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ビ安息香酸、2個のベンゼン核を有する置換ジカルボ

キシ化合物、たとえばビス（p-カルボキシフェニル）メタン、p-オキシ（p-カルボキシフェニル）安息香酸、エチレンービス（p-オキシ安息香酸）、1,5-ナフタリンジカルボン酸等があるが、特にフェニレンジカルボン酸、即ちテレフタル酸及びイソフタル酸が好ましい。一方、分子量約 250以下の低分子量ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、レゾルシノール、ハイドロキノン等があり、特に好ましいのは2～8個の炭素原子を含む脂肪族ジオールである。

他方、ソフトセグメントを構成する長鎖ポリエーテル部としては、分子量 500～6000のポリ（1,2- および1,3-プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドと1,2-プロピレンオキシドのランダムもしくはブロック共重合体等があるが、好ましくはポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールがよい。

また、長鎖ポリエステル部としては、ポリ脂肪族ラクトンジオールたとえばポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール等があり、特にポリカプロラクトンジオールが好

ましい。この他長鎖ポリエステル部として脂肪族ポリエステルジオール、たとえばアジピン酸、セバシン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、グルタル酸、琥珀酸、蔞酸、アゼライン酸等の2塩基酸と、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の低分子量ジオールとの反応物があり、特にポリブチレンアジペートが好ましい。

このようなポリエステル系エラストマーのなかでも特に、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントが分子量 600~3000のポリテトラメチレングリコールで構成されているポリエステル／エーテル系エラストマーが好ましい。これは、ハードセグメントを結晶化速度が非常に大きいポリブチレンテレフタレートにすることにより、熱可塑性エラストマーの最大の特徴である成型性がよくなるためであり、また低温特性のよいポリテトラメチレングリコールをソフトセグメントにすることにより、低温屈曲性、耐水性、耐疲労性等、エラストマーとしてバランスのよい性質を有するものが得られるためである。

また、ポリエステル／エーテル系エラストマーよりも耐候性、

耐熱老化性を向上させるには、ポリエステル／エステル系弾性体即ちハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントとして分子量 600～3000のポリカプロラクトンジオールよりなるエラストマーが特に好ましい。

ポリウレタン弾性系と同様な用途に用いるには、伸度、回復性等の弾性的性質が必要であるため、硬度的にはショア硬度Dが70～35で DSCの結晶融点が 220℃以下のものが好ましい。このことは、溶融紡糸による製造法に関して言えば、紡糸時芯成分のポリウレタン系エラストマーと同一の温度で紡糸する必要があることから好ましい。また、該硬度が35未満になると紡糸時の捲取りが困難になるなどの問題が生じるので好ましくない。

以上に挙げたポリエステル系エラストマーの例としては、ハイトレル®（東レ・デュポン社製）、ベルブレン®（東洋紡社製）、グリラックス®（大日本インキ化学工業社製）、ARNITEL®（アクゾ社製）等市販のものを好適に使用することができる。

一方、ポリアミド系エラストマーは、ポリウレタンと同様にハードセグメントとソフトセグメントからなるものであり、このハードセグメントとしては、6, 11, 12 ナイロンのほかに6-

6, 6-10, 6-12 ナイロンなどのポリアミドブロックが、また、ソフトセグメントとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルブロック、または、脂肪族ポリエステルジオールなどが用いられる。このようなポリアミド系エラストマーは、ハードセグメントを構成するポリアミド原料、ソフトセグメントを構成するポリエーテルあるいは、ポリエステル原料、およびハードセグメント/ソフトセグメントの比率によりその性質の現れかたが異なる。

たとえば、ハードセグメントの部分が増えると機械強度、耐熱性、耐薬品性などが向上するもののゴム弾性を失う方向となり、逆に減少すると耐寒性、柔軟性などの性質が向上する。

また、複合系の用途によってポリエーテル系を用いるか、ポリエステル系を用いるかを使い分けることができる。

特に、複合系に耐薬品性が必要な場合には、ハードセグメントとしてナイロン12をまた、耐加水分解性が必要な場合には、ソフトセグメントとして、ポリエーテル系を用いることが望ましい。

硬度的にはショアD硬度で25～70の範囲が、より好ましくは

35～65の範囲が複合系としての物性および操業性の面から望ましい。

以上に挙げたポリアミド系エラストマーの例としては、ダイアミド®（ダイセルヒュルス（株）製）、PEBAX®（東レ（株）製）、グリラックス®（大日本インキ化学工業社製）など市販のものを好適に使用することができる。

他方、ポリスチレン系エラストマーは、ポリウレタンと同様にハードセグメントとソフトセグメントからなるものである。このハードセグメントとしてポリスチレンの結晶構造を有し、ソフトセグメントとしてポリブタジエンやポリイソプレン、または、ポリエチレンブチレンがブロック的に共重合されている。これらから得られるエラストマーは、各々記号で書けば SBS、SIS、SEBS と表わすことができる。更に、このスチレン部分が増大すると、機械強度は大きくなるが、硬度が高くなり、ゴム弾性を失う方向となり、逆に減少すると、その反対の傾向を持つ。

特に、複合系に耐熱性、耐候性の必要な場合には鞘成分中のソフトセグメントにある不飽和基を選択的に水添した飽和型の、ポリスチレンーエチレンーブチレンースチレンブロックコポリ

マー系(SEBS)を用いることが望ましい。

ポリエチレン系エラストマーは、従来から接着剤、高分子の改質剤として用いられているものの、ハードセグメントがポリスチレンであるので、耐熱性の点で劣り繊維用途には、従ってほとんど実用化されていない。

本発明においては、このようなスチレン系エラストマーを鞘成分に、芯成分を架橋型のウレタンにすることにより、得られる複合糸に従来にないソフト性と同時に、耐熱性をも付与することができる。

以上に挙げたポリスチレン系エラストマーとしては、クレイトンG®、カリフレックス®(シェル化学社製)、ラバロン®(三菱油化社製)、タフブレン®(旭化成社製)、アロンAR®(アロン化成)などの市販品を好適に用いることができる。

上述の鞘成分である熱可塑性エラストマーには、耐光剤、酸化防止剤、滑剤、酸化チタンなどの艶消剤を適宜含有せしめることも、糸の機能性を高めるため導電剤、制電剤、抗菌剤、難燃剤等の添加剤を含有せしめることまたはこれ等の機能を有する改良エラストマーも好適である。更にまた鞘成分として上述の熱可塑性エラストマー間、または他の熱可塑性ポリマーとの

ポリマーアロイ、ブレンド物も好適に使用できる。

以上、芯鞘両成分について説明したが、次に芯鞘の複合比率について述べる。

この芯／鞘成分の複合比 X は断面積比で 3 ～ 100 の範囲にあり、好ましくは 10 ～ 70、更に好ましくは 20 ～ 50 である。

鞘成分の比率が 3 未満になると得られる糸の弾性回復性、高温での回復性、耐熱性が不足するし、逆にこの比率が 100 超になると、鞘成分が破れたり、芯成分が糸表面に露出し易くなり、紡糸性などに悪影響を及ぼすので好ましくない。

複合糸としての機能を十分に持たせるためには、単に上記複合比だけではなく芯成分中のポリウレタンの架橋密度も本発明には重要であり、芯／鞘複合比率 X とこの架橋密度 Y ($\mu\text{mol/g}$) との間には、

Y の架橋密度が 15 以上であり、かつ、

$$Y \geq -X + 35$$

の関係式が常に成立するように構成されていなければならない。

即ち、芯成分中のポリウレタンの架橋密度が少ない場合には、複合比 X を上式にしたがって芯成分の比率をあげる必要があり、逆に芯成分中のポリウレタンの架橋密度が多い場合には複合比

の適用範囲をひろげること、すなわち、鞘成分の比率を多くすることができる。この式を満足しないように構成された糸は、複合糸としての機能（たとえば、回復性、耐熱性など）が劣るので好ましくない。

次に芯鞘の複合形態としては、偏心型芯鞘状複合弾性糸であっても、同心型芯鞘状複合繊維であってもよいが、同心型芯鞘状複合繊維が好ましい。

該複合糸の断面形状としては、円、または、楕円などの非円形のものでも構わない。

次に本発明複合弾性糸の製造法について述べる。

本発明の溶融複合紡糸は、熱可塑性ポリウレタンを溶融押出する部分にポリイソシアネートを添加し混合する部分、鞘成分を溶融押出する部分および公知の芯鞘型複合紡糸口金を有する紡糸ヘッドを備えた溶融複合紡糸装置により実施することが好適である。紡糸中にポリイソシアネートを添加するために用いられる装置としては公知の装置を使用することができる。ポリイソシアネートを溶融状態のポリウレタンに添加、混合する部分には、回転部を有する混練装置を使用することも可能であるが、より好ましくは、静止系混練素子を有する混合装置を用い

ることである。静止系混練素子を有する混合装置としては公知のもを用いることができる。静止系混練素子の形状およびエレメント数は、使用する条件により異なるものであるが、熱可塑性ポリウレタンとポリイソシアネートとが複合糸口金から吐き出される前に十分に混合が完了しているように選定することが肝要であり、通常20～90エレメント設ける。

このようにしてポリイソシアネートが混合されたポリウレタンを芯成分とし、別の押出機により、鞘成分を溶融し、両者を公知の芯鞘複合口金に導いて紡糸すれば本発明の複合糸が得られる。

以下に本発明の実施態様の一例を説明する。ホッパーから熱可塑性ポリウレタンのペレットを供給し、押出機で加熱、溶融する。溶融温度は 190～230 °C の範囲が好適である。一方、ポリイソシアネートは供給タンク内で 100°C 以下の温度で溶融し、あらかじめ脱泡しておく。溶融温度が高すぎるとポリイソシアネートの変質を生じやすいため、溶融可能な範囲で低い方が望ましく室温から 100°C の間の温度が適宜用いられる。溶融したポリイソシアネートを計量ポンプにより計量し、必要に応じてフィルターにより濾過し、押出機先端に設けられた会合部で溶

融したポリウレタンに添加する。ポリイソシアネートとポリウレタンとは静止系混練素子を有する混練装置によって混練される。この混合物は計量ポンプにより計量され、紡糸ヘッドに導入される。紡糸ヘッドは、できるだけ該混合物の滞留部の少ない形状に設計することが好ましい。必要により紡糸ヘッド内に設けられた濾層で金網あるいはガラスビーズ等の濾材により異物を除去した後、該混合物は鞘成分の熱可塑性エラストマーと芯鞘型に接合され、次いで口金から吐出され、空冷され、油剤付与された後捲取られる。捲取速度は、通常 400～1500 m/分が用いられる。

紡糸ボビンに捲取られた複合弾性糸は、紡糸直後には強度が劣る場合もあるが、室温に放置する間に（たとえば2時間～6日間）強度が向上し、また高温度での伸長からの回復特性も向上する。また紡糸後適当な方法で熱処理を施すことにより、糸質および熱的性能の向上が促進される。このように紡糸された複合弾性糸が、経時により糸質および熱的性能を変化するのは、芯成分中において紡糸原料として用いた熱可塑性ポリウレタンと混合されたポリイソシアネートの反応が紡糸中には完結せずに、紡糸後にも進行するためと推定される。この反応はポリウ

レタンとポリイソシアネートとのアロファネート結合による分岐あるいは架橋ポリマーの生成であると考えられる。

また、紡糸直後には、芯鞘成分の相互接着性が不良となることもあるがしかし、経時的にあるいは適宜な熱処理により、この相互接着性は向上する。これは鞘成分を形成する熱可塑性エラストマー中の水酸基、カルボキシル基、あるいはアミノ基、アミド基などとポリイソシアネートとの反応によるものと推定される。更にまた、特にスチレン系エラストマーは複合をしないで単独で紡糸温度をたとえば220℃にして紡糸すれば非常に流動性に劣るが、本発明のように芯成分の比率を大きくして芯鞘に複合することにより、このような低い温度でも流動状態が著しく良くなるのは驚くべきことである。

一方、紡糸時の捲取用油剤としては、エマルジョン系、シリコン系とか、またはエマルジョン／シリコン系の2段での給油など系に応じて適宜使い分けることができる。

以下、本発明の好適な実施態様を整理して記しておく。

- (イ) 2官能ポリオール成分が、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリカプロラクトンジオールおよびポリカーボネートジ

オールからなる群より選ばれた少なくとも1種のジオールである請求項13または14記載の方法。

(ロ) 3官能ポリオール成分が ϵ -カプロラクトンとトリメチロールプロパンとの反応生成物である請求項13記載の方法。

(ハ) イソシアネート成分がジイソシアネート化合物である請求項13または14記載の方法。

(ニ) 2官能ポリオール成分が分子量400以上であり、3官能ポリオール成分が数平均分子量300以上であり、且つ、該2, 3官能のポリオール成分の平均官能度が2.05~2.8である請求項13記載の方法。

(ホ) イソシアネート成分がp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項13または14記載の方法。

(ハ) 熱可塑性ポリウレタンが500~6000の数平均分子量を有するポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリカーボネートジオール、ポリネオペンチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレン/ブチレンアジペート共重合体ジオール、ポリカーボネート/ヘキサメチレンアジペート共重合体ジオールおよびポリネオペ

ンチレン／ヘキサメチレンアジペート共重合体ジオールからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリオールよりなる請求項13または14記載の方法。

(ト) 熱可塑性ポリウレタンが分子量 500以下のグリコールを鎖伸長剤としてなる請求項13または14記載の方法。

(チ) 熱可塑性ポリウレタンが有機ジイソシアネートとして p, p' - ジフェニルメタンジイソシアネートよりなる請求項13または14記載の方法。

(リ) 混合を静止系混練素子を配設した装置で実施する請求項13または14記載の方法。

(ヌ) 芯鞘成分が同心配置である請求項13または14記載の方法。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例および比較例において、ポビン上の複合弾性糸を1口編機に仕掛ける際の糸道を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例中、糸の特性値は、紡糸した複合糸を室温で5日間放

置した後のものを試料とし、次の測定法により測定した。

- (1) 190℃熱セット回復率：室温にて30%伸長した複合糸を 190℃の乾熱で1分間熱処理し、次いで室温にて緩和させた時の回復率、すなわち

$$190^{\circ}\text{C回復率}(\%) = \frac{\text{伸長時の長さ} - \text{セット長}}{\text{伸長時の長さ} - \text{原長}} \times 100$$

である。ここで原長を l_0 とすれば、伸長時の長さは $1.3 l_0$ となる。また、セット長とは、室温で緩和させた時の試料長である。従ってこの値の大きい方が耐熱性に優れていることを示す。

- (2) 伸長回復率：室温下で 100%伸長－緩和を2回繰り返した後、次式で計算される値。この値が大きいほど、回復性に優れることを表す。

$$\text{伸長回復率}(\%) = \frac{\text{2回目の50\%伸長時における復時強力}}{\text{2回目の50\%伸長時における往時強力}} \times 100$$

- (3) クリープ温度：荷重 12.5 mg/d、昇温速度70℃/分での温度～伸びのクリープ曲線において40%伸びた時の温度を測定する。温度が高い方が耐熱性が良好であることを意味する。

(4) 解舒係数：ボビン状に捲取られた複合糸を50m/分の速度で解舒する時、ボビン表面の膠着のため糸の解舒が不可能となった時のボビン表面速度と捲取りローラの表面速度との比。
この値が大きいと糸の膠着が大きいことを表わす。

(5) 捲取可能時間：綾落、捲崩れをすることなく捲き取れる時間。

(6) 編工程：1口編機（べら針）にてボビンに捲取られている複合糸を第1図のようにガイドを通すだけで200 rpmの速度で編んだ。

第1図において、ボビン糸1はヤーンガイド2，2'，2"を経て1口編機3に給糸される。従って糸は編針で引出されることになる。この際の評価として、次の点を観察した。

- ・ 操業性：筒編布を10m編んだ際の糸切性（◎糸切れなし）
- ・ 編面：よこ段の強さおよびその繰返し性（◎よこ段なし）

実施例1、比較例1

(1) 芯成分

① 熱可塑性ポリウレタン

脱水した数平均分子量1950のポリカプロラクトンジオール 3410部と、1,4-ブタンジオール 295部とをジャケット付の

ニーダーに仕込み、攪拌しながら十分に溶解した後85℃の温度に保ち、これにp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネート1295部を加えて反応させた。得られた反応物を、ニーダーから取出し、これを押出機によりペレット状に成形した。この成型体は、25℃でジメチルホルムアミド中で測定した濃度1 g/100 ccの相対粘度が2.27であった。

② ポリイソシアネート

ポリオール成分の2官能/3官能=70/30(モル比:計算官能度2.3)でR比が2.3となるように、脱水した数平均分子量1249のポリカプロラクトントリオール820部および数平均分子量1989の3官能ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学社製 Placel 308)559部とp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネート621部とを80℃で約2時間反応させて粘稠な化合物を得た。更に、この化合物に真空をかけ脱泡操作をおこなった。

(2) 鞣成分

鞣成分としては、ポリエステル/エーテル系エラストマーであるハイトレル4047(ショア硬度D40:東レ・デュポン社製)を用いた。

芯成分の前記熱可塑性ポリウレタンの熔融時に、一方のポリイソシアネート化合物を該供給装置により注入し、静止型混練素子30エレメントを有する混練装置にて両成分を混練して芯成分とし、他方上記鞘成分を押出機により熔融し、同心円状の芯鞘複合紡糸口金（ノズル径0.5 mm）に導き芯／鞘の複合比および架橋密度を種々に変えて紡糸し、捲取速度 600 m/分にて外径85mmの紙管ボビンに捲取り40デニールモノフィラメントの複合弾性糸を得た。なお油剤はポリエステル編用エマルジョンを用いた。この結果を第1表に示した。

鞘成分をハイトレルのかわりに上記熱可塑性ポリウレタンにして同様の装置、条件で芯鞘構造の糸を得た結果を比較例1-3、1-4として併せて第1表に示した。尚、比較例1-3、1-4の油剤は、NCO失活剤としてアミノ変性シリコーン量をそれぞれ0.3%、5%添加させたジメチルシリコーン主体のものを用いた。（5%アミノ変性シリコーンを添加した油剤の場合は膠着が認められなかった。）

第 1 表

テストNo.	比較例		実施例		比較例				実施例			
	1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-3	1-4	1-5	1-6
芯/鞘複合比 (X)	1	2	10	20	20	20	10	10	10	40	70	
芯成分中の架橋密度 ($\mu\text{mol/g}$)	>40	>40	>40	>40	>40	>40	0	11	40	39	39	
強度 (g/d)	1.10	1.25	1.65	1.75	1.68	1.68	1.08	1.52	1.71	1.78	1.69	
伸度 (%)	592	574	555	532	557	557	692	615	552	549	525	
300 %応力 (g/d)	0.25	0.31	0.58	0.60	0.43	0.43	0.21	0.23	0.54	0.56	0.58	
伸長回復率 (%)	67	72	83	85	88	88	66	70	82	86	88	
クリープ温度 (°C)	127	138	178	182	184	184	102	123	176	181	183	
190 °C回復率 (%)	0	0	23	33	37	37	測定不能	0	17	23	33	
解舒係数	1.00	1.00	1.00	1.00	1.15	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
捲取可能時間 (Hr)	5以上	5以上	5以上	5以上	5以上	0.4	5 以上	5以上	5以上	5以上	5以上	
編 操業性	◎	◎	◎	◎	××	×	△	◎	◎	◎	◎	
編 立 性	◎	◎	◎	◎	—	×	◎	◎	◎	◎	◎	

第1表より、複合比率が大きくなる程すなわち芯成分の割合が多くなる程、得られる複合弾性糸の耐熱性および伸長回復率が増すことがわかる。比較例1-3、1-4の場合、比較例1-3の如く膠着をもたせると捲取りが可能となるが、比較例1-4の如く解舒係数が1.00になると、すなわち糸間の膠着がなくなると24分で捲崩れを生じた。

この比較例1-3、1-4の糸を捲返し、次いで編立を実施したところ比較例1-4は捲返し時の綾落のため糸がスムーズに出ず、この場合は糸切れした。比較例1-3は捲返し時の綾落がないにもかかわらず編立不可能であった。

また芯成分中の架橋密度を増加させると耐熱性が増すことがわかる。実施例1-2、1-4、1-5はポリウレタン系複合弾性糸（比較例1-3、1-4）とほとんど同程度の良好な物性を示している。本発明糸は、膠着がなくしかも捲形状が良好であった。また、芯鞘部の剥離も認められなかった。更に、編立性も非常に良いことがわかる。従って、本実施例の複合糸は水着に好適に用いることができる。

実施例2～4

実施例1と同一の熱可塑性ポリウレタンを用い、また、ポリ

イソシアネートは $R=2.3$ となるようポリオール成分を第 2 表の如く変化させる以外は実施例 1 と同様にして紡糸した。なお、芯鞘複合比 X は 20、ポリイソシアネート量は 18% に固定した。この結果を第 2 表に示した。

第 2 表

テスト No.	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリオール成分 2 官能 / 3 官能モル比 および平均官能度	80/20 2.2	65/35 2.35	50/50 2.5
芯成分中の架橋密度 ($\mu\text{mol/g}$)	26	> 40	> 40
強 度 (g/d)	1.47	1.66	1.75
伸 度 (%)	559	523	500
300 % 応力 (g/d)	0.39	0.60	0.60
190 °C 回復率 (%)	13	33	37
クリープ温度 (°C)	168	181	185

第 2 表より、ポリイソシアネート中のポリオールの官能度をあげることにより、芯成分中の架橋密度が増加すると同時に、耐熱性も改善されることがわかる。

比較例 2, 3

実施例 2 の芯成分だけからなる弾性糸を紡糸し、ポリエーテル系エマルジョン油剤を付与して捲取った（比較例 2）。また、油剤を NC0 失活剤としてアミノ変性シリコーンを 5 重量% 添加したジメチルシリコーン主体の油剤に変更して弾性糸を製造した（比較例 3）。

比較例 2 の弾性糸は、膠着による解舒不良が多発した。一方、比較例 3 の弾性糸は捲取時に捲崩れによる糸切れが多発した。

実施例 5 ～ 6、比較例 4

(1) 芯成分

① 熱可塑性ポリウレタン

脱水した数平均分子量 1934 のポリヘキサメチレンアジペートジオール 9324 部と、1,4-ブタンジオール 888 部とをジャケット付のニーダーに仕込み、攪拌しながら十分に溶解した後 85℃ の温度に保ち、これに p, p'-ジフェニルメタンジイソシアネート 3752 部を加えて反応させた。

得られた反応物を、ニーダーから取出し、これを押出機によりペレット状に成形した。この成型体は、25℃ でジメチルホルムアミド中の相対粘度が 2.33 であった。

② ポリイソシアネート

ポリイソシアネートのRが2.50となるように、脱水した数平均分子量 855のポリカプロラクトンジオール3468部を攪拌機を備えた重合釜中で80℃の温度で溶解してあるp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネート2532部中へ添加し、約60分間反応させて粘稠なポリイソシアネートを得た。更に、この化合物を真空にかけ脱泡操作をおこなった。

(2) 鞣成分

一方鞣成分としては、ポリエステル／エーテル系エラストマーであるベルブレンP70B（硬度ショアD52：東洋紡社製）を用いた。

芯成分の一成分である前記ポリウレタン系エラストマーの熔融時に、ポリイソシアネートを該供給装置により注入し、静止型混練素子40エレメントを有する混練装置にて両成分を混練して芯成分とし、他方上記鞣成分を押出機により熔融し、同心円状の芯鞣複合紡糸口金（芯鞣の断面積比16、ノズル径0.5 mm）に導き、捲取速度500 m/分にて外径85mmの紙管ボビンに捲取り40デニール2フィラメントの複合弾性糸を得た。なお、油剤はポリエステル編用エマルジョンを用いた。

第 3 表の架橋密度となるよう芯成分に添加するポリイソシアネートの量を変えて紡糸した。この結果を第 3 表に示す。なお、芯成分中のポリイソシアネートの量を 40% にして紡糸したところ（比較例 5）、曳糸性がなく捲取不能であった。

第 3 表からポリイソシアネートを添加しない場合（比較例 4）は、測定中に溶融してしまい測定不能であるが、ポリイソシアネートを添加して紡糸することにより 190℃回復率が大きくなり、また、クリープ温度も架橋密度と共に改善され、従って耐熱性が大幅に改良されることがわかる。また、本発明糸は膠着が全く認められなかった。

第 3 表

テスト No.	比較例 4	実施例 5	実施例 6
芯成分中の架橋密度 ($\mu\text{mol/g}$)	0	28	38
強 度 (g/d)	0.94	1.51	1.53
伸 度 (%)	595	522	504
300 % 応力 (g/d)	0.20	0.43	0.52
190 °C 回復率 (%)	測定不能	7	13
ク リ ー プ 温 度 (°C)	105	167	180

実施例 7 ～ 9、比較例 6

実施例 5 と同一の熱可塑性ポリウレタン弾性体を用い、ポリイソシアネートは、実施例 5 と原料組成は同じであるが、R 比を第 4 表の如く変化させて、実施例 5 と同様の装置を用いて紡糸した。なお、ポリイソシアネート添加量は 19 重量 % に固定した。

第 4 表

テスト No.	比較例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
R 比	2.00	2.25	2.40	2.75
芯成分中の架橋密度 ($\mu\text{mol/g}$)	11	26	35	39
強度 (g/d)	1.35	1.55	1.59	1.76
伸度 (%)	566	521	499	472
300 % 応力 (g/d)	0.35	0.48	0.52	0.55
190 °C 回復率 (%)	0	3	10	23
クリープ温度 (°C)	121	152	178	183

第 4 表から、R 比の増加、即ちフリーのジイソシアネート量の増加と共に芯成分中の架橋密度が増加し、また 190 °C 回復率およびクリープ温度もあがり、耐熱性が非常に改善されることがわかる。また、この糸は無膠着であり、いわゆるたて取りも

可能であった。

実施例10, 11、比較例7～9

(1) 芯成分

① 熱可塑性ポリウレタン

数平均分子量1950のポリブチレンアジペート5798部とp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネート2571部および、鎖伸長剤として1,4-ブタンジオール631部を用いて、常法により、合成した。このものの25℃におけるジメチルホルムアミド溶液中での相対粘度は、2.15であった。

② ポリイソシアネート

数平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール1149部と数平均分子量1250のポリカプロラクトントリオール203部（ポリオール成分の平均官能度=2.15）とp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネート648部とを反応させポリイソシアネートを得た。

この化合物のNCO%は、6.0重量%であった。

(2) 鞘成分

ポリアミド系エラストマー

ショアD硬度47のダイアミドE47（ダイセルヒュルス(株)

製)を用いた。

上記熱可塑性ポリウレタンの溶融時に上記ポリイソシアネートを公知の供給装置で注入し、静止型混練素子45エレメントを有するスタティックミキサ(ケニックス社製)にて両成分を混練して芯成分とし、他方上記ポリアミド系エラストマーを別の押出機により溶融し、各々別々に計量して、同心円状の芯鞘複合口金(ノズル径0.5 mm)に導き、紡糸速度 600m/分にて外径85mmのボビンに捲取り織度40デニールの複合モノフィラメントを得た。

この際、芯鞘複合比は19とし、また、芯成分中の架橋密度が第5表に示すような値となるようポリイソシアネートの量を変化させた。油剤はポリアミドフィラメント用エマルジョンを用いた。

次に、鞘成分をポリアミド系エラストマーから上記熱可塑性ポリウレタンに変えて同様に複合紡糸した。

油剤として、イソシアネート基失活剤アミノ変性シリコーンを5重量%、また、0.3重量%含むジメチルシリコーン主体の油剤を付与して捲き取った(比較例7, 8)。

第5表にその結果を示した。

第 5 表

テストNo.		比較例7	比較例8	比較例9	実施例10	実施例11
芯成分中の架橋密度 ($\mu\text{mol/g}$)		25	25	12	20	32
強 度 (g/d)		1.62	1.62	0.81	1.15	1.25
伸 度 (%)		531	501	589	542	525
300 %応力 (g/d)		0.45	0.45	0.31	0.35	0.45
回復率 (%)		86	86	78	83	86
190 °C回復率 (%)		33	33	0	3	13
クリープ温度 (°C)		181	181	123	179	181
解舒係数		1.00	1.13	1.00	1.00	1.00
捲取可能時間 (Hr)		0.3	5 以上	5 以上	5 以上	5 以上
編立性	操業性	×	編立不能	△	◎	◎
	編 面	△	—	◎	◎	◎

但し、編工程における特性の測定は、比較例7，8の糸については、捲返し後の糸を用いた。

第5表よりウレタン-ウレタン型の比較例7のように膠着をなくすと捲取可能時間は綾落により僅かに18分であるが、逆に比較例8のように膠着させると捲取性は良くなるもののこの糸

は捲返し工程が必要であった。

比較例 7 の糸は捲返しをしたが、この捲形状がやはり綾落のため不良であり、従って編操業性はきれいに糸が解舒できないためしばしば切れる状態であった。また、比較例 8 の糸は捲返したにもかかわらず編立は不可能であった。

次に、架橋密度が $12 \mu \text{mol/g}$ の比較例 9 の糸は、強度、耐熱性が不良であることがわかる。またこの糸の編操業性は糸が弱いせいか時々切れたため低かった。

実施例 10～11のように、芯成分の架橋密度が高くなること、また、強度、耐熱性、紡糸捲取性に優れること、および編工程でも非常に良い結果を示していることがわかる。

実施例 12 ～ 14 , 比較例 11

下記ポリイソシアネートを使用する他は、全て実施例 10 と同一にした。なお、複合比は第 6 表のように変化させ、また、ポリイソシアネート量は 16% に固定した。

・ポリイソシアネート

2 官能ポリオールと 3 官能ポリオールの混合物である分子量 2200 のポリライト OD-X-106 (大日本インキ(株)製: 官能基数 2.43) 74.4 部と MDI 25.6 部とを反応させて粘稠な化合物を得た。この

もののNC0 は5.2 重量%であった。

この結果を第6表に示した。なお、比較例11、実施例12～14の芯成分架橋密度は40 μ mol/g 超であった。

第 6 表

テストNo.	実施例12	実施例13	実施例14
芯鞘複合比 (X)	10	25	50
強 度 (g/d)	1.41	1.49	1.59
伸 度 (%)	550	523	509
300 %応力 (g/d)	0.44	0.46	0.48
190 °C回復率 (%)	13	23	37
クリープ温度 (°C)	178	180	185

第6表より、複合比をあげることにより耐熱性は非常によく
なることがわかる。なお実施例12において鞘成分に実施例10の
熱可塑性ポリウレタンを用いて無膠着油剤を付着させ捲きとっ
たが25分しか捲き取りできなかった（比較例11）。

実施例15～17、比較例12

(1) 芯成分

① 熱可塑性ポリウレタンエラストマー

数平均分子量1050のポリテトラメチレングリコール2740部と p, p' -ジフェニルメタンジイソシアネート1000部および鎖伸長剤として1,4 -ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン 260部を用いて、常法により合成した。このもののジメチルホルムアミド中での相対粘度は2.15であった。

② ポリイソシアネート

数平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール1594部、数平均分子量2000のポリカプロラクトントリオール 450部(ポリオール成分の平均官能度=2.15)と、p, p' -ジフェニルメタンジイソシアネート 957部とを反応させポリイソシアネートを得た。このもののNCO 重量%は、6.2 %であった。

(2) 鞘成分

・ ポリスチレン系エラストマー

シェル化学(株)製の「クレイトン G 1557」(SEBS タイプのコポリマー)を用いた。

上記熱可塑性ポリウレタンの溶融時に上記ポリイソシアネー

ト化合物を公知の供給装置で注入し、静止型混練素子40エレメントを有するスタティックミキサ（ケニックス社製）にて両成分を混練して芯成分とし、他方上記ポリスチレン系エラストマーを別の押出機により熔融し各々別々に計算して、同心円状の芯鞘複合口金（ノズル径0.5 mm）に導き、紡糸速度600 m／分にて外径85mmのボビンに捲き取り織度40デニールの複合モノフィラメントを得た。

この際、複合比と架橋密度が第7表に示すような値になるよう芯鞘量、およびポリイソシアネートを変化させた。

第 7 表

テストNo.	比較例12	実施例15	実施例16	比較例13	実施例17
芯鞘複合比 (X)	2	6	12	12	30
芯成分中の架橋密度 ($\mu\text{mol/g}$)	30	31	26	8	27
強 度 (g/d)	0.78	1.09	1.32	0.93	1.52
伸 度 (%)	673	568	553	629	529
300 %応力 (g/d)	0.15	0.20	0.23	0.19	0.25
伸長回復率 (g/d)	93.9	95.2	94.2	94.9	93.9
クリープ温度 (°C)	72	127	130	83	140

第7表より、比較例12、比較例13のように複合比Xが3以下であるかまたは、架橋密度 $Y \geq -(\text{複合比} X) + 35$ を満足しないものはクリープ温度が他の実施例に比し低く、従って耐熱性が不良であることがわかる。また、実施例15～17の300%応力が極めて小さくかつ、耐熱性も充分あることがわかる。

また、本実施例の本発明系は回復性が非常に高く、従ってソフトで伸長回復性に優れていることがわかる。特に耐熱性は、ポリスチレン系エラストマー単独の系ではとても考えられないことである。

一方、芯鞘の接着性も紡糸直後には劣るものの経時的に例えば6日も室温に放置しておくとも非常に接着性が向上した。

産業上の利用可能性

以上の如く本発明による複合弾性系は、芯成分がポリイソシアネートによって架橋したポリウレタンであり、鞘成分がポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー等、ポリウレタン以外のエラストマーであるため、通常のポリウレタン弾性系に特有な膠着がないこと、また通常のナイロン、ポリエステル系と同様の型式で捲き取りが可能である等の特徴を有す、即ち、高速捲取りが可能で、

小径ボビンでの捲き取りが可能で、しかも得られた糸は捲返すする必要もなくそのままの状態の後工程に好適に使用することができる。また、通常のスパンデックス®では不可能ないわゆるたて取りも可能である等の性能も有する。次に他の物性例えば耐熱性は、芯成分が熱可塑性ポリウレタンとポリイソシアネート化合物とで架橋されたポリマーであるため耐熱性は良好である。

例えば、伸び－温度のクリープ挙動を考えると、昇温速度70℃／分、荷重12mg／dの条件で糸のクリープ性を測定すると、本発明糸は、40％伸長時の温度が、ポリエステル系エラストマーを鞘とした場合に少なくとも140℃、ポリアミド系エラストマーを鞘とした場合に少なくとも130℃、ポリスチレン系エラストマーを鞘とした場合に少なくとも90℃といずれも耐熱性に優れる。このことは例えばショアD硬度40のポリエステル系エラストマー単独糸では約100℃程度であるのに比して驚くべきことである。

更に、本発明糸を室温にて30％伸長した後、190℃の空気雰囲気中に1分間置き、次いで室温下に緩和させた場合でも、全く溶融切断することはない。

また芯鞘両界面で反応があるため、これらの芯鞘相互接着性は良好であり、摩耗テストによる剥離も認められない。

また、鞘がポリスチレン系エラストマーからなる複合糸の300%応力は非常に低く例えば、0.2 g/dであり、これらのことは、ウレタンを鞘にした複合糸では難しいことである。

本発明方法は、熔融紡糸法であるため、他の紡糸方法（例えば、乾式紡糸法）に比し工業的製造法として有利である。油剤も安価なエマルジョン系でもよく工業生産上有利であるという特長を有している。

用途としては、本発明糸単独の使い方でも、また、ナイロンなどでカバリングした糸でもよく、例えば、ソックス、トリコット、パンスト、水着、ファンデーション等、従来市販されているポリウレタン弾性糸の用途、特に製造工程において耐熱性が要求される分野に好適に適用することができる。

請 求 の 範 囲

1. ポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを鞘成分としてなる芯鞘型複合弾性フィラメントにおいて、芯／鞘の複合比（X）が3～100であり、ポリウレタンが15（ $\mu\text{mol/g}$ ）以上の架橋密度（Y）を以て架橋しており、かつ（X）と（Y）とは式、

$$Y \geq -X + 35$$

の関係を満足することを特徴とする複合弾性糸。

2. 上記架橋が主としてポリイソシアネートによるアロファネート架橋である請求項1記載の複合弾性糸。
3. 上記芯成分と鞘成分とがポリイソシアネートにより相互接着性を強化されている請求項1記載の複合弾性糸。
4. 上記複合比（X）が10～70である請求項1記載の複合弾性糸。

5. 上記複合比（X）が20～50である請求項4記載の複合弾性系。
6. 前記鞣成分がポリエステル系エラストマーである請求項1記載の複合弾性系。
7. 荷重12.5mg/d、昇温速度70℃/分における40%伸長時の温度が少なくとも140℃である温度－伸長特性を有する請求項6記載の複合弾性系。
8. 前記鞣成分がポリアミド系エラストマーである請求項1記載の複合弾性系。
9. 荷重12.5mg/d、昇温速度70℃/分における40%伸長時の温度が少なくとも130℃である温度－伸長特性を有する請求項8記載の複合弾性系。
10. 前記鞣成分がポリスチレン系エラストマーである請求項1記載の複合弾性系。

11. 荷重12.5mg/d、昇温速度70℃/分における40%伸長時の温度が少なくとも90℃である温度-伸長特性を有する請求項10記載の複合弾性糸。
12. 芯成分と鞘成分とが同心的に配置されている請求項1記載の複合弾性糸。
13. 熱可塑性ポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを鞘成分として溶融複合紡糸するに際し、2官能ポリオール成分及び3官能ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応してなりかつ該ポリオール成分のOH基に対するイソシアネート成分のNCO基のモル比が1.7～4の範囲であるポリイソシアネートを、溶融した上記ポリウレタンに添加混合後、複合紡糸することを特徴とする複合弾性糸の製造法。
14. 熱可塑性ポリウレタンを芯成分とし、ポリウレタン以外の熱可塑性エラストマーを鞘成分として溶融複合紡糸するに際し、2官能ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応してなりかつ該ポリオール成分のOH基に対するイソシアネート

成分のNCO 基のモル比が2.1 ～ 5 の範囲であるポリイソシアネートを、溶融した上記ポリウレタンに添加混合後、複合紡糸することを特徴とする複合弾性糸の製造法。

15. 前記ポリイソシアネートを芯成分中に10～35重量%添加する請求項13または14記載の複合弾性糸の製造法。
16. 前記ポリイソシアネートを芯成分中に13～25重量%添加する請求項15記載の複合弾性糸の製造法。
17. 前記鞘成分がポリエステル系エラストマーである請求項13または14記載の複合弾性糸の製造法。
18. 前記鞘成分がポリアミド系エラストマーである請求項13または14記載の複合弾性糸の製造法。
19. 前記鞘成分がポリスチレン系エラストマーである請求項13または14記載の複合弾性糸の製造法。

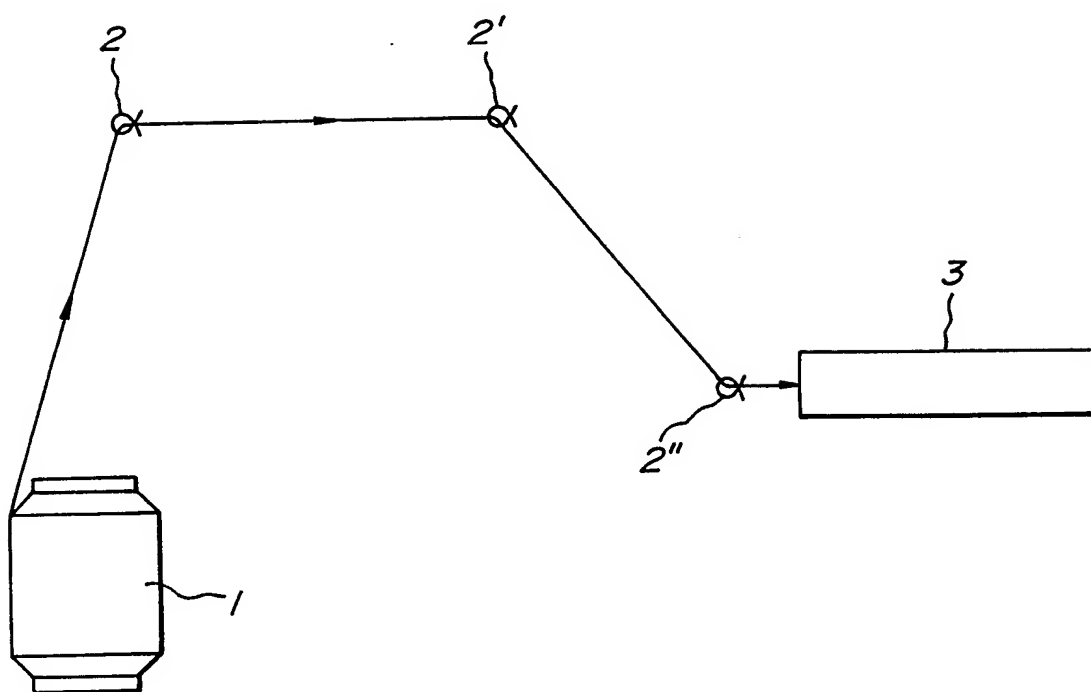
20. 芯／鞘の複合比（X）を3～100として複合紡糸する請求項13または14記載の複合弾性糸の製造法。

21. 上記複合比（X）が10～70である請求項20記載の複合弾性糸の製造法。

22. 上記複合比（X）が20～50である請求項21記載の複合弾性糸の製造法。

1 / 1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01272

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Int. Cl⁵ D01F8/16</div>																	
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; font-size: 0.8em;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="font-size: 0.8em;">Classification System</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 10px;">IPC</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="font-size: 0.8em;">Classification Symbols</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 10px;">D01F8/16, 6/70</div> </td> </tr> </table> <div style="font-size: 0.8em; margin-top: 10px; text-align: center;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			<div style="font-size: 0.8em;">Classification System</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 10px;">IPC</div>	<div style="font-size: 0.8em;">Classification Symbols</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 10px;">D01F8/16, 6/70</div>													
<div style="font-size: 0.8em;">Classification System</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 10px;">IPC</div>	<div style="font-size: 0.8em;">Classification Symbols</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 10px;">D01F8/16, 6/70</div>																
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; font-size: 0.8em;">Category ¹⁰</th> <th style="width: 70%; font-size: 0.8em;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; font-size: 0.8em;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td style="vertical-align: top;">JP, A, 1-118619 (Kanebo, Ltd.), May 11, 1989 (11. 05. 89), All literature, (Family: none)</td> <td style="vertical-align: top;">1-3, 7-9, 11-14, 18, 20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td style="vertical-align: top;">JP, B2, 61-14245 (Kanebo, Ltd., Kanebo Gosen K.K.), April 17, 1986 (17. 04. 86), All literature, (Family: none)</td> <td style="vertical-align: top;">1-4, 6-9, 11-18, 20-21</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td style="vertical-align: top;">JP, B2, 55-27175 (Toray Industries, Inc.), July 18, 1980 (18. 07. 80), All literature, (Family: none)</td> <td style="vertical-align: top;">1, 4-5, 8, 14, 18, 20-22</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td style="vertical-align: top;">JP, A, 60-126322 (Kuraray Co., Ltd.), July 5, 1985 (05. 07. 85), All literature, (Family: none)</td> <td style="vertical-align: top;">1, 10, 14, 19</td> </tr> </tbody> </table> <div style="font-size: 0.8em; margin-top: 10px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> </div>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	JP, A, 1-118619 (Kanebo, Ltd.), May 11, 1989 (11. 05. 89), All literature, (Family: none)	1-3, 7-9, 11-14, 18, 20	Y	JP, B2, 61-14245 (Kanebo, Ltd., Kanebo Gosen K.K.), April 17, 1986 (17. 04. 86), All literature, (Family: none)	1-4, 6-9, 11-18, 20-21	Y	JP, B2, 55-27175 (Toray Industries, Inc.), July 18, 1980 (18. 07. 80), All literature, (Family: none)	1, 4-5, 8, 14, 18, 20-22	Y	JP, A, 60-126322 (Kuraray Co., Ltd.), July 5, 1985 (05. 07. 85), All literature, (Family: none)	1, 10, 14, 19
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³															
Y	JP, A, 1-118619 (Kanebo, Ltd.), May 11, 1989 (11. 05. 89), All literature, (Family: none)	1-3, 7-9, 11-14, 18, 20															
Y	JP, B2, 61-14245 (Kanebo, Ltd., Kanebo Gosen K.K.), April 17, 1986 (17. 04. 86), All literature, (Family: none)	1-4, 6-9, 11-18, 20-21															
Y	JP, B2, 55-27175 (Toray Industries, Inc.), July 18, 1980 (18. 07. 80), All literature, (Family: none)	1, 4-5, 8, 14, 18, 20-22															
Y	JP, A, 60-126322 (Kuraray Co., Ltd.), July 5, 1985 (05. 07. 85), All literature, (Family: none)	1, 10, 14, 19															
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="font-size: 0.8em;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">December 10, 1990 (10. 12. 90)</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="font-size: 0.8em;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">December 25, 1990 (25. 12. 90)</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="font-size: 0.8em;">International Searching Authority</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">Japanese Patent Office</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="font-size: 0.8em;">Signature of Authorized Officer</div> </td> </tr> </table>			<div style="font-size: 0.8em;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">December 10, 1990 (10. 12. 90)</div>	<div style="font-size: 0.8em;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">December 25, 1990 (25. 12. 90)</div>	<div style="font-size: 0.8em;">International Searching Authority</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">Japanese Patent Office</div>	<div style="font-size: 0.8em;">Signature of Authorized Officer</div>											
<div style="font-size: 0.8em;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">December 10, 1990 (10. 12. 90)</div>	<div style="font-size: 0.8em;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">December 25, 1990 (25. 12. 90)</div>																
<div style="font-size: 0.8em;">International Searching Authority</div> <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">Japanese Patent Office</div>	<div style="font-size: 0.8em;">Signature of Authorized Officer</div>																

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ D 01 F 8 / 16		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	D 01 F 8 / 16 , 6 / 70	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-118619 (鐘紡株式会社), 11. 5月. 1989 (11. 05. 89), 全文献, (ファミリーなし)	1-3, 7- ⁹ 8 , 11-14, 18, 20
Y	JP, B2, 61-14245 (鐘紡株式会社, カネボウ合 成株式会社), 17. 4月. 1986 (17. 04. 86), 全文献, (ファミリーなし)	1-4, 6- ⁹ 8 , 11-18, 20-21
Y	JP, B2, 55-27175 (東レ株式会社), 18. 7月. 1980 (18. 07. 80), 全文献, (ファミリーなし)	1, 4-5, 8, 14, 18, 20-22
Y	JP, A, 60-126322 (株式会社 クラレ), 5. 7月. 1985 (05. 07. 85), 全文献, (ファミリーなし)	1, 10, 14, 19
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10. 12. 90	25.12.90	
国際調査機関	権限のある職員	4 L 7 1 9 9
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	船 越 巧 子